

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—75943

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日

C 08 L 49/00

6681—4 J

H 01 B 1/20

8222—5 E

// C 08 F 2/44

7102—4 J

38/00

6681—4 J

H 01 B 1/24

8222—5 E

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 電導性重合体組成物の製造方法

⑯ 発明者 小林征男

東京都世田谷区玉川4丁目19番
14号

⑰ 特 願 昭57—185999

⑱ 出 願 昭57(1982)10月25日

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社

⑳ 発 明 者 内藤一美

東京都港区芝大門1丁目13番9
号

大分市大字西明野2番地

㉑ 発 明 者 吉良正明

㉒ 代 理 人 弁理士 菊地精一

横浜市磯子区汐見台3の2

明 細 書

1. 発明の名称

電導性重合体組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

導電性材料の存在下で合成して得られる主鎖に共役二重結合連鎖を有する重合体と該導電性材料との電導性重合体組成物の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は導電性材料の存在下で合成して得られる主鎖に共役二重結合連鎖を有する重合体と該導電性材料との電導性重合体組成物に関するものである。

従来より重合体の導電性を上げるため重合体粉末と導電性材料を機械的に混合した組成物は知られているが、いずれの方法を採用しても混合性がきわめて悪く、そのため組成物の機械的強度が低くかつ組成物のもろさが組成物を応用した用途(たとえば電池の電極)の物性に極めて悪い影響を与える。

また、特開昭57-123659号公報に提案されているように、触媒と導電性材料との混合物にアセチレンを接触させてフィルムを作った場合アセチレンガスが順次表面から重合するためこのフィルムの構造が層状になっているので結果として導電性材料の濃度がフィルムの表面と内部とで著しく違い機械的強度及び電導度の低下をきたすといったような欠点を有している。

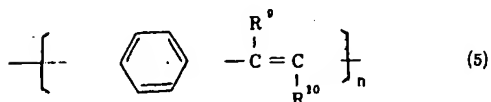
以上のことから本発明者らはこの問題を解決すべく種々探索した結果、導電性材料の存在下に被重合単量体を攪拌下に重合することによりきわめて混合性の良い電導性重合体組成物を得た。このように重合時に導電性材料が存在するとなぜ混合性が良くなるかは不明であるが、導電性材料と重合体が共有結晶のようなある程度強固な結合を作っているものと考えられる。

本発明によれば下記のごとき効果が生じる。
該製造法による組成物の導電性材料と重合体の混合性がきわめて良く、そのため組成物の機械的強度が高い。このためたとえば組成物を電池の電極

に使用した場合、導電性材料と重合体の単なる機械的混合による組成物に比較して一次電池の場合、(i)放電容量が大きい、(ii)電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電性が少ない、という利点を有し、一方二次電池の場合には、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)繰り返し寿命が長い、という利点を有する。これらのことは理由がかならずしも明らかではないが本発明の組成物はその混合性が良いため均一に導電性材料が分布しているからか、組成物の電導性を発現する部分が一部の所に局在せず全体に表われること、また機械的強度が高いことから、電極から組成物の脱落が少ないことのためと想像できる。

本発明に使用される導電性材料としては、金属微粉、金属繊維、金属網またはカーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、黒鉛等の如き炭素及びそれらの混合物及び合成樹脂と前記導電性材料との複合体を挙げることができる。これらの導電性材料の電気伝導度は $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上好ましくは $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、特に好ましくは $10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上

(3)



ここで R^1, R^2 は水素原子、ハロゲン、炭素数が5以下のアルキル基、および炭素数が6~10のアリル(aryl)基である。 R^3 は $\text{---CH}_2\text{---}$ である。 R^4 は ---NH--- 、 $\text{---NR}^7\text{---}$ (R^7 は炭素数が5以下のアルキル基) または、イオウ原子である。 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^8, \text{R}^{10}$ は、水素原子または炭素数が5以下のアルキル基である。

(1)式で示される重合体の代表例としては、ポリアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリメチルアセチレン、ポリジメチルアセチレン、ポリジフェニルアセチレン、ポリプロパギルクロリドがあげられる。

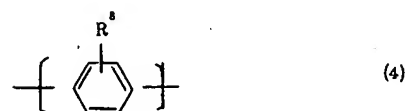
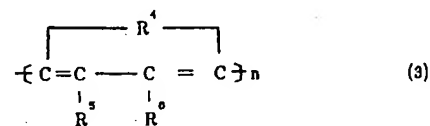
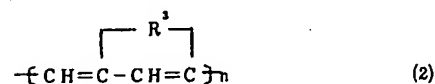
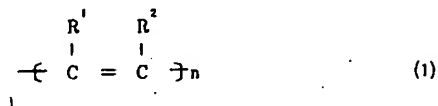
(2)式で示される重合体の代表例としては、ポリ(1,6-ヘプタジエン)があげられる。

(3)式で示される重合体の代表例としては、ポリピロール、ポリ(N-メチル-ピロール)、ポリ(3-メチル-ピロール)、ポリ(2,5-チエ

(5)

である。

また本発明で合成して得られる主鎖に共役二重結合を有する重合体としては、一般式が下式〔(1)式、(2)式、(3)式、(4)式および(5)式〕で表わされる重合体と、式(1)~(3)のユニットを持つ2種以上の共重合体である。



(4)

ニレン)、ポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)があげられる。

(4)式で示される重合体の代表例としては、ポリパラフェニレン、ポリメタフェニレンがあげられる。

(5)式で示される重合体の代表例としてはポリ(パラフェニレンビニレン)があげられる。

これらの代表例の中で好ましいものとしては、ポリアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリメチルアセチレン、ポリ(2,5-チエニレン)、ポリ(3-メチルチエニレン)、ポリパラフェニレン、ポリ(ピロール)をあげることができる。

また、導電性重合体組成物中の導電性材料の割合は、1~90重量パーセントであり、好ましくは、3~80重量パーセント特に好ましくは5~70重量パーセントである。

また、重合触媒、重合溶媒、重合の制御法、後処理方法については本製造方法固有の制限はなく、公知のすべての方法を適用することができる。重合反応器は撹拌が十分できるような形態のものを必要とする。

(6)

以下実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するが組成物の機械的強度は次の方法で測定した。一辺30ミリメートルのステンレスの100メッシュ金網に、組成物約500ミリグラムを 3.5 kg/cm^2 の圧力でプレスしフィルムを得る。このフィルムをテンシロンのチェックにはさみ、 1 cm/1分 の速度で縮めていく。フィルムは、わん曲し、あるチャック間距離のところではフィルムにクラックが生じる。このクラックを光学顕微鏡で観察する。クラックが生じるときの縮みのパーセントを機械的強度と定義しパーセントが大きいほど強度が高い。

実施例 1

攪拌機を備えた1ℓのガラスクレープにトルエンを200 ml、テトラブチルチタネートを2.8 ml (8.2ミリモル)、トリエチルアルミニウムを1.2 ml (8.8ミリモル)、ケッチエンブラック (電気伝導度 $4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$) 0.4 gを入れ40℃の温度でアセチレンガスを分圧で 0.9 kg/cm^2 に保ち攪拌下に2時間重合した。2時間後、内容ガスを放出して重合を終え、重合物にトルエン100 mlを加え

(7)

8 (1980)に記載されている方法でポリ(2,5チエニレン)を製造するときに、アセチレンブラック (電気伝導度 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$) を1 g入れて重合することにより電導性重合体組成物を10 g得た。機械的強度は30%で、電気伝導度は $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であつた。

実施例 4

Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 2091 (1978)に記載されている方法でポリ(パラフェニレン)を製造するときに、ケッチエンブラックを1 g入れて重合することにより電導性重合体組成物を8 g得た。機械的強度は28%で、電気伝導度は $7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であつた。

比較例 1

実施例1で使用した触媒を使つてポリアセチレンを9 g得た。このポリアセチレン9 gとケッチエンブラック0.5 gを振動ボールミル用の容器(ステンレス製の円筒型、内容積300 ml、直径が8 mmのステンレスボールを見かけ容積で約50%充填)に入れた。これを振幅が6 mm、振動数が

(9)

100 Hzの振動ボールミルに取付け、20時間共粉砕することによつて電導性高分子組成物を得た。機械的強度は32%で、電気伝導度は $8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であつた。

実施例 2

300 mlの三つ口フラスコにヘプタン100 ml、マグネシウムエチラート10 g (87ミリモル)、テトラブチルチタニウム1 g (3ミリモル)を入れ70℃で2時間攪拌を行なつた。得られた固形物を分別した後、ヘプタンを使つて母液中にチタン原子が認められなくなるまで洗浄をくり返した。この固形物を40℃の温度で乾燥することにより、粉末状の固体触媒成分を得た。実施例1でテトラブチルチタネートの変わりにこの固体触媒成分を1 g使用し、ケッチエンブラックの変わりに銅粉を0.8 g使用した以外は実施例1と全く同様に重合、洗浄および乾燥したところ10 gの電導性重合体組成物を得た。機械的強度は20%で、電気伝導度は $9 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であつた。

実施例 3

J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 18,

(8)

30 Hzの振動ボールミルに取付け、20時間共粉砕することによつて電導性高分子組成物を得た。機械的強度は8%で、電気伝導度は $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であつた。

比較例 2

実施例4の文献どおりポリ(パラフェニレン)を8 g製造し、これにケッチエンブラックを1 gヘキサンを2 ml入れて、メノウばち中で攪拌混合し、乾燥後電導性高分子組成物を得た。機械的強度は6%で、電気伝導度は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であつた。

比較例 3

1ℓのシュレンクフラスコにトルエンを7 ml、テトラブチルチタネート1 ml (2.9ミリモル)、トリエチルアルミニウム1 ml (7.31ミリモル)およびカーボンブラック0.01 gを入れ静置した。

この状態でアセチレンガスにさらした。2時間後重合を止めトルエンで重合物を洗浄した後、乾燥しフィルム0.1 gを得た。このフィルムの機械的強度は8%で電気伝導度は $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$

(10)

であつた。

特許出願人 昭 和 電 工 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 菊 地 精 一

(11)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-075943

(43)Date of publication of application : 28.04.1984

(51)Int.Cl.

C08L 49/00
H01B 1/20
// C08F 2/44
C08F 38/00
H01B 1/24

(21)Application number : 57-185999

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 25.10.1982

(72)Inventor : NAITO KAZUMI

KIRA MASAOKI

KOBAYASHI MASAO

(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compsn. having excellent mechanical strength and composed of a polymer having a conjugated double bond chain in its main chain and an electrically conductive material, by carrying out the polymn. in the presence of an electrically conductive material.

CONSTITUTION: A monomer is polymerized in the presence of an electrically conductive material such as fine metallic powder or carbon black with stirring to produce an electrically conductive polymer compsn. composed of a polymer (e.g. polyacetylene) having a conjugated double bond chain in its main chain and the electrically conductive material with extremely good miscibility. The compsn. produced by the above process has an extremely good miscibility of the polymer with the electrically conductive material so that the compsn. has high mechanical strength. For example, when the compsn. is used as the electrode of a primary battery, there are advantages that the discharge capacity is large, the voltage curve is excellent in plateau and the battery little suffers self-discharge, as compared with the compsn. obtd. by mechanical mixing. When used as the electrode of a secondary battery, there are advantages that the energy density is high, the voltage curve is excellent in plateau and the battery little suffers self-discharge and has a long life in repeated use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]